

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Барбалата Дмитра Олександровича**

*«Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в комбінованих спектрофотометричних методах аналізу»,*

яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія, галузь знань 10 – Природничі науки

**Актуальність теми дисертації.** Синтез нових реагентів-комплексантів, що мають наперед задані або покращені хіміко-аналітичні характеристики, є одним із завдань сучасної аналітичної хімії. Серед реагентів для спектрофотометричного аналізу заслуговують на увагу похідні 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, препаративний синтез яких є простим, а можливості синтетичної органічної хімії дозволяють модифікувати структуру цих реагентів шляхом введення функціональних груп в положення 2 та 4 бензо[b]пірилієвого циклу, які можуть регулювати їх розчинність, спектральні характеристики та інші фізико-хімічні властивості, що відкриває шляхи для покращення їх селективності, зокрема стосовно іонів есенційних елементів.

Враховуючи необхідність зменшення негативного впливу на навколишнє середовище, не менш актуальним завданням є розвиток мініатюризованих та міцелярно-екстракційних методів розділення та концентрування, які, з одного боку, вимагають попереднього зв'язування аналіту в електронейтральний комплекс, а з іншого – легко поєднуються зі спектрофотометрією.

Отже, дисертаційну роботу Барбалата Д.О. присвячено систематичному дослідженню шляхів синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, вивченню їх кислотно-основних, спектральних та фізико-хімічних властивостей, а також пошук нових аналітичних форм на основі їх комплексів з Mo(VI) для розробки простих і чутливих спектрофотометричних методик його визначення після попереднього міцелярно-екстракційного концентрування.

Ураховуюче вищесказане, **актуальність дисертаційної роботи** Барбалата Д.О., у якій представлено методи синтезу нових похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, обґрунтовано використання міцелярної екстракції за кімнатної температури як швидкого, ефективного та недорогого методу попереднього концентрування, розроблено високочутливі комбіновані спектрофотометричні методики визначення Mo(VI), які за своїми аналітичними характеристиками перевершують відомі аналоги, **безумовно не викликає сумнівів.**

**Зв'язок теми дисертації з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до теми № 145 "Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікро кількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями" (2015-2020 р, номер держ. реєстрації 0115/U001937).

**Оцінка змісту дисертації, її завершеності.** Дисертаційна робота Дмитра Олександровича Барбалата є **завершеною науковою працею** і складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і двох



додатків; містить 22 таблиці і 38 рисунків. Загальний об'єм роботи становить 148 сторінок з урахуванням списку використаних джерел, який наведений окремо для кожного розділу, 2 додатків (списку опублікованих здобувачем праць за темою дисертації та акту впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес).

**У вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, встановлено мету та завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

**Перший розділ** містить огляд літератури, в якому систематизовані дані щодо синтезу, особливостей хімічної структури, властивостей, а також практичного застосування похідних бензо[b]пірилію.

Розглянуто фізико-хімічні властивості та стан у розчинах сполук молібдену та узагальнено дані щодо методів його визначення, серед яких найбільш поширеними є атомно-абсорбційна спектроскопія, методи з іонізацією індуктивно-зв'язаною плазмою: мас-спектроскопія й атомно-емісійна спектроскопія та інші. Відзначено, що на сьогодні спектроскопія в поєднанні з попереднім розділенням та концентруванням, дозволяє розробляти методики, що не поступаються чутливістю перерахованим методам аналізу. Показано, що особливе місце серед методів розділення та концентрування займає міцелярна екстракція, що може поєднуватись зі спектроскопією для розробки високочутливих методик визначення Mo(VI).

**У другому розділі** дисертації описано використане в роботі устаткування, обладнання та реактиви. Представлені умови та основні етапи експериментальних досліджень, а саме синтез вихідних 1,3-дикетонів та відповідних 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію. Розглянуто хід дослідження кислотно-основних властивостей синтезованих сполук, методи визначення констант протолітичних рівноваг, наведено способи оптимізації умов комплексоутворення з Mo(VI) та факторів, що впливають на міцелярну екстракцію одержаних аналітичних форм у міцелярну фазу Тритону X-100.

**У третьому розділі** дисертації присвячено обговоренню особливостей синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, встановленню їх структури фізико-хімічними методами (ІЧ-КР-спектроскопія,  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопія та мас-спектроскопія). Структуру 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорату підтверджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Виявлено кореляції між радіусами аніонів і розчинністю в полярних протонних розчинниках солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію, а також характеристиками смуг у коливальних спектрах: зі зростанням термохімічного радіусу аніону розчинність солей у протонних полярних розчинниках лінійно зменшується, також лінійно зменшується співвідношення висоти смуг коливань C-O-C та C-C бензо[b]пірилієвого циклу.

Досліджено кислотно-основні властивості ряду похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію методами кольориметрії та спектроскопії та встановлені величини  $pK_a$  відповідних функціональних груп синтезованих реагентів. Із залученням квантово-хімічних розрахунків запропоновано

уточнену схему кислотно-основних перетворень 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію у розчинах.

В **четвертому розділі** узагальнено результати дослідження комплексоутворення Mo(VI) з синтезованими похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію в розчинах. На основі сукупності спектрофотометричних та мас-спектрометричних даних запропонована ймовірна схема комплексоутворення та показано, що комплексоутворювачем є катіон  $\text{MoO}_2^{2+}$ , а ліганд вступає в реакцію у вигляді ангідрооснови. Визначено оптимальні умови утворення та основні хіміко-аналітичні характеристики досліджених комплексних сполук та виявлено, що найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Mo(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, які містять електроноакцепторні фенільні замісники у положеннях 2 та 4.

**П'ятий розділ** дисертаційної роботи присвячений розробці на основі нових аналітичних форм методик спектрофотометричного визначення Mo(VI) з попереднім хімічно-ініційованим міцелярно-екстракційним концентруванням за кімнатної температури та їх апробації при аналізі зразків водопровідної та морської води, молока, плодах шипшини та біодобавках.

Запропоновані методики мають ряд переваг: застосування невеликої кількості ПАР та органічних розчинників значно зменшує забруднення навколишнього середовища, не потребують спеціального обладнання та додаткових трудомістких етапів: тривалого нагрівання для утворення міцелярної фази та охолодження для розділення фаз, одже запропоновані методи є швидкими, чутливими та відповідають принципам «зеленої хімії».

**Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, їх новизна, достовірність та значущість.**

Висновки до кожного розділу та загальні висновки є науковими, відображають зміст розділів та дисертаційної роботи, обґрунтовані на основі одержаних експериментальних даних та відомих теоретичних уявлень. Достовірність результатів дисертації підтверджена значним масивом одержаних експериментальних даних з використанням сучасного обладнання, інтерпретацією одержаних результатів, які проходили багаторазову перевірку у вигляді доповідей на конференціях різного рівня та рецензуванні публікацій у фахових виданнях. Розроблені методики багаторазово апробувались на складних реальних об'єктах.

**Наукова новизна** дисертаційної роботи полягає в наступному:

- синтезовано низку 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, 8 з яких отримані вперше.
- запропоновано деталізовану схему кислотно-основних перетворень у розчинах одержаних похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію і визначено константи іонізації відповідних функціональних груп.
- досліджено та ідентифіковано нові аналітичні форми на основі комплексів похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з Mo(VI): встановлено оптимальні умови комплексоутворення та відповідні хіміко-аналітичні характеристики. вперше показано можливість поєднання міцелярної екстракції за кімнатної температури для концентрування Mo(VI) у вигляді комплексів з похідними

6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з подальшим спектрофотометричним детектуванням.

**Практичне значення** полягає у розробці та впроваджені в аналітичну практику нових аналітичних форм на основі комплексів Mo(VI) із синтезованими 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію. Виявлені аналітичні форми покладено в основу розробки простих, чутливих та екологічно привабливих методик спектрофотометричного визначення Mo(VI) з його попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у вигляді відповідних комплексів. Обґрунтовано використання міцелярної екстракції за кімнатної температури як швидкого, ефективного та недорогого методу попереднього концентрування, який відповідає принципам «зеленої хімії». Розроблені комбіновані спектрофотометричні методики апробовано при аналізі зразків вод різних категорій, харчових продуктів, фармацевтичних препаратів, рослинної сировини та показано, що за своїми аналітичними характеристиками не поступаються, а в деяких випадках навіть краще відомих аналогів.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова.

**Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях.** Результати дисертаційної роботи Барбалата Дмитра Олександровича повністю відображені у публікаціях автора. За матеріалами дисертації опубліковано 15 наукових праць, серед яких 7 статей у наукових фахових виданнях і 8 тез доповідей на конференціях.

Дисертаційна робота написана літературною науковою українською мовою, містить значний масив експериментальних досліджень. До змісту дисертаційної роботи є наступні **зауваження, запитання та побажання:**

1. Вибірковість розроблених методик описана надзвичайно стисло. Питанню селективності визначення Mo присвячено по одному невеликому абзацу для кожної досліджуваної аналітичної системи, зміст яких зводиться лише до констатації допустимих мольних співвідношень та, фактично, не містить аналізу одержаних експериментальних даних.

2. В роботі описана пробопідготовка зразків молока з використанням суміші нітратної кислоти та пероксиду водню (с.73). Однак в тексті дисертації не вказано яким чином контролювали відсутність залишків пероксисполук перед безпосереднім використанням розроблених методик кількісного визначення молібдену. Це важливо зважаючи на ймовірну взаємодію Mo(VI) з пероксисполуками з утворенням відомих забарвлених продуктів.

3. В описі методики визначення молібдену (с.74) не вказано концентрацію реагенту о-ДОХ, тому не зрозуміло який надлишок реагенту є відносно мінімальної та максимальної визначуваних концентрацій Mo(VI).

4. Більшість рисунків дисертаційної роботи подано у вигляді загальних залежностей без відображення окремих експериментальних точок. Наявність окремих експериментальних значень на рисунках 4.4; 4.6; 4.7а; 5.3-5.8 дало б більше наукової інформації читачу дисертаційної роботи та додатково підтвердило б надійність одержаних експериментальних результатів.

5. В огляді літератури (розділ 1) детально описано відомі методики визначення молібдену. На мою думку, слід було в загальних висновках та/або



висновках до розділів 4-5 показати переваги розроблених здобувачем методик порівняно з описаними в розділі 1. Це додатково підкреслило б значимість роботи.

6. В роботі іноді зустрічаються технічні огріхи. Наприклад, на рис. 3.9а, с.90 для третього спектру вказано рН 7 замість рН 10; не всі умовні позначення та скорочення винесено у відповідний перелік на с.4 (ТФЕ, РРЕ, ОЕС, RSD тощо).

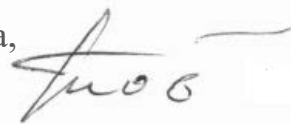
Однак, вищевказані зауваження та побажання не є принциповими, не носять систематичний характер і не впливають на основні наукові положення та загальне позитивне враження від роботи, не стосуються і не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи.

#### **Загальний висновок по дисертаційній роботі**

Дисертаційна робота Барбалата Дмитра Олександровича «Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в комбінованих спектрофотометричних методах аналізу» є завершеною науковою працею. За актуальністю, науковою новизною, обсягом експериментальних досліджень, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю наукових висновків, їх достовірністю, якістю оформлення відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема, Тимчасовому порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 року № 167 зі змінами внесених згідно з Постановами Кабінету Міністрів України від 21.10.2020 року № 979 та від 09.06.2021 року № 608, а її автор, Барбалат Дмитро Олександрович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

18.11.2021 р.

Доцент кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, кандидат хімічних наук, доцент



О.С. Тимошук

Підпис доцента Тимошука О.С. засвідчую:

Вчений секретар

Львівського національного університету

імені Івана Франка, доцент



О.С. Грабовецька